

质量漏和传质不可逆性对化学泵循环性能的影响

林比宏^{1,2} 林国星¹

(1. 厦门大学物理系, 福建, 厦门 361005; 2. 泉州师范学院物理系功能材料研究所, 福建, 泉州 362000)

摘要:建立不可逆化学泵循环模型,揭示质量传递不可逆性和质量漏对其性能的影响,导出循环的泵能率与性能系数间的优化关系,在此基础上进一步讨论循环的其它优化特性。所得结论可为质量交换器,电化学、光化学、固态设备及燃油泵等设备的优化设计提供新的理论指导。

关键词:化学泵;质量传递不可逆性;质量漏;优化分析

中图分类号:O414; TK123 **文献标识码:**A **文章编号:**1601-7119(2003)02-0121-05

The Effects of Mass Leak and Mass - transfer Irreversibility on the Cyclic Performance of the Chemical Pump

LIN Bi-hong^{1,2} LIN Guo-xing¹

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Physics, Quanzhou Normal College, Quanzhou 362000, China)

Abstract: The model of an irreversible chemical pump is set up and the effects of mass - transfer irreversibility and mass leak on the performances of the chemical pump are revealed. The optimal relation between the coefficient of performance and the rate of energy pumping is derived. On the basis of the optimal relation, we discuss further other optimal performances for the cycle of the chemical pump. The results obtained here can provide some new theoretical bases for the optimal design of a class of apparatus such as mass exchangers, electrochemical, photochemical and solid - state device, as well as fuel pump and so on.

Key words: chemical pump; mass - transfer irreversibility; mass leak; optimal analysis

0 引言

能流驱动热力学机而对外做功。根据能流的不同,人们将热力学机分为热机,化学机和其它类型机。诚然,热机是人们最为了解的一类热设备。关于热设备的研究亦相对地多。自 1975 年以来,许多国内外学者研究了多种不可逆因素对热设备循环性能的影响,取得了一系列重要结论^[1~5]。近几年来,这一领域的研究已拓展到化学反应,化学机和化学泵等设备^[6~14]。De Vos^[6~8]和 Gordon^[9,10]等探索了等温内可逆化学机, Lin^[11]和 Chen^[12]等研究了传质不可逆性及质量漏对等温化学机性能的影响,并获得了循环的基本优化关系。Lin^[13,14]等进一步揭示了质量流阻对化学泵循环的最优构型和优化性能的影响。这些理论的获得对相应设备的性能改善都有重要意义。然而,实际化学泵设备除了存在质量流阻外,还有不可避免的质量漏等其它不可逆因素。本文建立一种不可逆化学泵循环模型。它不仅考虑了传质不可逆性,而且还考虑了实际系

收稿日期:2002-02-08

基金项目:泉州市科委科研基金资助项目(NO:Z200022)

作者简介:林比宏,男,1960年生,福建南安人,副教授,厦门大学物理系在读博士生。

统的质量漏. 基于所设循环模型, 我们导出了化学泵性能系数与泵能率间的优化关系. 此外, 化学泵的其它优化性能亦被进一步讨论. 所得结论可为质量交换器, 电化学、光化学和固态设备及燃油泵等的参数优化和性能改善提供新理论指导.

1 不可逆化学泵模型

所考虑的化学泵等温地工作于化学势分别为 μ_H 和 μ_L (均为常数) 的两物质库间, 传质在有限化学势差间进行, 工质与化学势为 μ_H 和 μ_L 的物质库交换质量的过程分别是 μ_1 和 μ_2 的等化学势过程, 且它们之间满足 $\mu_1 > \mu_H > \mu_L > \mu_2$ ^[13], 如图 1, 图 2 所示. 工质每循环在 μ_2 过程中从 μ_L 物质库获得质量 N_2 , 相应的质量传递时间为 t_2 ; 而在 μ_1 过程中, 将 N_1 的质量传给 μ_H 物质库, 所经历的时间为 t_1 . 两物质库间存在质漏, 设每循环从 μ_H 库漏到 μ_L 库的质量为 N_L . 设质量传递和质漏均满足线性不可逆热力学的质量传递律 ^[6~14], 即有

$$N_1 = h_1 (\mu_1 - \mu_H) t_1 \tag{1}$$

$$N_2 = h_2 (\mu_L - \mu_2) t_2 \tag{2}$$

$$N_L = h_L (\mu_H - \mu_L) \tag{3}$$

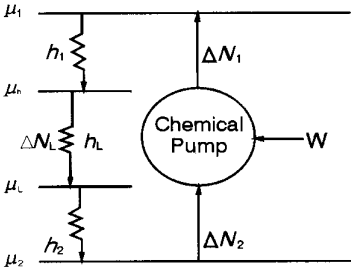


图1 不可逆化学泵示意图
Fig.1 Schematic diagram of an irreversible chemical pump

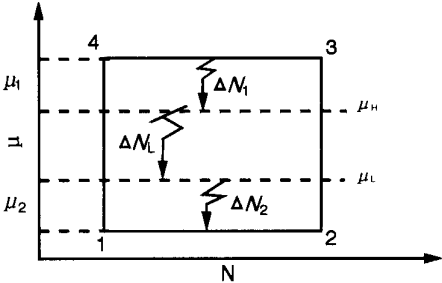


图2 不可逆化学泵关系图
Fig.2 The diagram of the state cycle

其中 h_1 、 h_2 为工质与高、低化学势库间的质量传递系数, h_L 为 μ_H 物质库与 μ_L 物质库间的质漏系数, τ 为循环周期.

由于循环中连接两个质量交换过程的另外两个过程 (即图 2 中的 23 和 41 过程) 无物质交换, 亦退不受质量流阻所耽搁, 因而这两个过程 (即图 2 中的 12 和 34 过程) 所进行的时间与质量交换过程时间相比小得多, 因而循环周期可近似地写为 ^[10~14]

$$\tau = t_1 + t_2 \tag{4}$$

必须指出, 没有质量传递的另外两个过程是理想过程. 这与卡诺循环中的两个绝热过程类似.

另一方面, 由质量守恒律, 有 ^[10~14]

$$N_1 = N_2 = N^* \tag{5}$$

对于以上化学泵循环模型, 根据性能系数和泵能率的定义 ^[13,14], 有

$$x = \frac{(N_1 - N_L) \mu_H}{W} \tag{6}$$

和

$$\Sigma = \frac{(N_1 - N_L) \mu_H}{W} \tag{7}$$

其中 W 为化学泵每循环的输入功, 且有

$$W = N^* (\mu_1 - \mu_2) \tag{8}$$

从(6),(7)式可清楚地看出,由于存在质量漏 N_L ,从低化学势库泵至高化学库的质量总比 N_1 小,因而所“提升”的能量 $(N_1 - N_L)\mu_H$ 也比无质漏时的小.

本文所建立的化学泵循环模型,不仅包括了工质和物质库间的传质不可逆性,而且还考虑了物质库间的质量漏,是一个比现有文献更为普遍和实际的循环模型,由它可得到更为一般和有用的结论.

2 性能系数与泵能率间的优化关系

根据以上模型,应用(1) —(8)式,可求得化学泵的性能系数和泵能率分别为

$$x = \frac{\mu_H(-\mu_Hx_r^{-1}) - h_L\mu_H^2x_r^{-1}/(1 +)/h_1 + (1 + ^{-1})/h_2]}{(-\mu_Hx_r^{-1})}$$
 (9)

$$\Sigma = \frac{\mu_H(-\mu_Hx_r^{-1})}{(1 +)/h_1 + (1 + ^{-1})/h_2} - h_L\mu_H^2x_r^{-1}$$
 (10)

其中 $x_r = \mu_H/(\mu_H - \mu_L)$ 为可逆化学泵的性能系数,而

$$t_2/t_1$$
 (11)

$$\mu_1 - \mu_2 \quad \mu_H - \mu_L \leq \quad < -$$
 (12)

其中, 是与两个质量传递时间有关的无量纲参量.

在给定 μ_H 、 μ_L 、 h_1 、 h_2 、 h_L 和 下,由(9)和(10)式及极值条件 $\partial X/\partial = 0$ 和 $\partial \Sigma/\partial = 0$,不难求得,当

$$= (h_1/h_2)^{1/2}$$
 (13)

时,化学泵的性能系数达最佳值,这时

$$x = [\Sigma / (h\mu_H^2) + (1 + h_L/h) x_r^{-1}]^{-1} \cdot [1 + h_L\mu_H^2 / (x_r \Sigma)]^{-1}$$
 (14)

其中 $h = h_1/[1 + (h_1/h_2)^{1/2}]^2$, h 是与两个质量传递系数有关的物理量,亦可称为折合质量传递系数. (14)式即为考虑质量漏和质量传递不可逆性时化学泵的最佳性能系数与泵能率间的关系,同时它也表示最佳泵能率与性能系数间的关系,由它可讨论化学泵的各种优化性能.

3 讨 论

1) 应用(14)式和极值条件 $\partial x/\partial \Sigma = 0$,不难求得不可逆化学泵的最大性能系数及其相应的泵能率分别为

$$x_{\max} = \left\{ \left[1 + \frac{h_L}{\sqrt{h_L(h_L + h)}} \right] x_r^{-1} + \left[(h_L(h_L + h))^{1/4} + \frac{h_L}{(h_L(h_L + h))^{1/4}} \right]^2 (hx_r)^{-1} \right\}^{-1}$$
 (15)

$$\Sigma_m = \mu_H^2 x_r^{-1} \sqrt{h_L(h_L + h)}$$
 (16)

x_{\max} 和 Σ_m 是化学泵的两个重要性能界限,前者确定了性能系数的高限,而后者不仅表明了,在最大性能系数时的泵能率,而且确定了化学泵泵能率的低限. 换句话说,低于 Σ_m 的泵能率不是优化值,是不可取的. 事实上,化学泵泵能率 Σ 的合理取值范围应满足

$$\Sigma \geq \Sigma_m$$
 (17)

正如图 3 所示. 图 3 已设 $x_r = 2$, $h_L/h = 1$,而 $\Sigma^* = \Sigma/(h\mu_H^2)$ 为无量纲的泵能率. 从图 3 还可进一步看出,在优化区域内,随着泵能率的增大,性能系数随泵能率的变化趋缓. 因此,在性能系数允许的条件下,在化学泵的优化设计时应尽可能考虑增大泵能率.

另一方面,从图 3 可清楚看到,当化学泵仅考虑工质与物质库间的传质不可逆性时,性能系数随泵能率单调下降,正如图如点划线所示. 而进一步考虑质量漏对化学泵性能的影响,性能系数存在一个极大值. 在图中所给参数条件下,前者性能系数的最大值为 2,而后的最大值仅为 0.33. 可见,两者的差别是很大的.

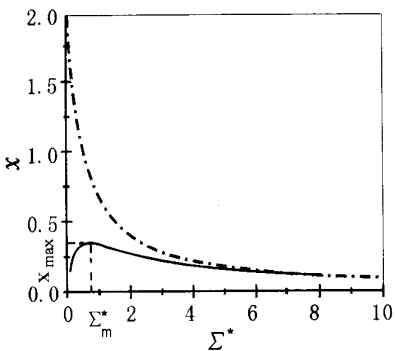


图3 性能系数与泵率间的优化关系
曲线图中点划线对应没有质量漏的情况
Fig.3 The x versus Σ^* optimal relation curves.
The dash dot is presented for without mass leak

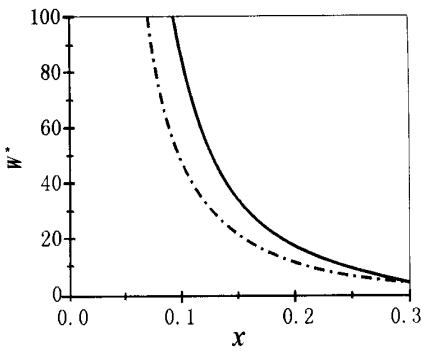


图4 最小输入功率与性能系数间的关系
曲线图中点划线对应没有质或漏的情况
Fig.4 The W^* versus x relation curves.
The dash dot is presented for without mass leak

2) 输入功率是化学泵的一个重要的物理量. 利用 (14) 式可得化学泵最小输入功率与性能系数的关系数为

$$\dot{W} = h\mu_H^2 x^{-1} [(x^{-1} - x_r^{-1}) + \sqrt{(x^{-1} - x_r^{-1})^2 - 4h_L(x_r x_h)^{-1}}] / 2 - h_L(x_r x_h)^{-1} \mu_H^2 \tag{18}$$

(18) 式表明当 μ^H, μ^L, h, h_L 等参量给定时, 化学泵的最小输入功率随性能系数的增大而减小, 正如图 4 所示. 图 4 有关参量的取值与图 3 相同, 而 $\dot{W}^* = \dot{W} / (h\mu_H^2)$ 为无量纲的最小输入功率. 从图 4 亦可清楚看出, 在相同的性能系数下, 由于存在质量漏, 化学泵的最小输入功率将随性能系数的变小而明显增大. 图中实线为既考虑传质不可逆性又考虑质量漏时的情况.

3) 由于传质不可逆性和质漏, 化学泵循环系数的熵产率不为零. 设系统所处的温度为 T , 则由 (1) —(4) 和 (13) 式, 可求得系统的最小熵产率为

$$= \frac{h_1 h_2 \mu_H^2}{4T(\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2})^2} (x^{-1} - x_r^{-1})^2 \cdot (1 + B)^2 + \mu_H^2 x_r^{-2} h_L / T \tag{19}$$

其中 $B = \sqrt{1 - \frac{4h_L x_r^{-1} h^{-1} x^{-1}}{(x^{-1} - x_r^{-1})^2}}$, (19) 式确定了化学泵运行于最佳工况时系统的最小熵产率.

4) 不同质量传递律对化学泵性能的影响也不同. 例如, 当传质遵循扩散律时^[9,10,12], 有

$$N_1 = [\exp(\mu_1/kT) - \exp(\mu_H/kT)] h_1 t_1 \tag{20}$$

$$N_2 = [\exp(\mu_L/kT) - \exp(\mu_2/kT)] h_2 t_2 \tag{21}$$

$$N_L = [\exp(\mu_H/kT) - \exp(\mu_L/kT)] h_L \tag{22}$$

其中 k 是玻尔兹曼常数, 而 T 是系统温度. 利用 (4) —(8) 式和 (20) —(22) 式可求得化学泵的性能系数和泵率分别为

$$x = \mu_H / \left[\frac{\mu_H h_L (1 +) [\exp(\mu_H/kT) - \exp(\mu_L/kT)]}{h_1 [\exp(\mu_1/kT) - \exp(\mu_H/kT)]} \right] \tag{23}$$

$$\Sigma = \mu_H h_1 [\exp(\mu_1/kT) - \exp(\mu_H/kT)] / (1 +) - \mu_H h_L [\exp(\mu_H/kT) - \exp(\mu_L/kT)] \tag{24}$$

基于以上两式, 利用本文相同的方法, 我们原则上可以获得化学泵循环的各种优化性能. 然而, 由此所得的有关方程是一个超越方程, 实际应用时可借助于数值计算求得相应的结果.

5) 为了使化学泵运行于最佳状态, 工质与物质库间的质量交换时间应满足 (13) 式所给的条件, 利用 (4) 和 (13) 式, 可得化学泵循环的两个传质过程最佳时间分配为

$$t_1 = \frac{1}{1 + (h_1/h_2)^{1/2}} \tag{25}$$

$$t_2 = \frac{1}{1 + (h_1/h_2)^{1/2}} \tag{26}$$

(25), (26) 式与文献[13,14] 的相关结论相同. 这表明物质库间质量漏对两个传质过程的最佳时间分配并不

影响.

同样,利用(1),(2),(4),(5)和(14)式,可得两个等化学势过程工质的化学势分别为

$$\mu_1 = \mu_H + \frac{\mu_H(x^{-1} - x_r^{-1}) + \mu_H \sqrt{(x^{-1} - x_r^{-1})^2 - 4 h_L x_r^{-1} x^{-1}}}{2[1 + (h_1/h_2)^{1/2}]} \quad (27)$$

$$\mu_2 = \mu_L - \frac{\mu_H(x^{-1} - x_r^{-1}) + \mu_H \sqrt{(x^{-1} - x_r^{-1})^2 - 4 h_L x_r^{-1} x^{-1}}}{2[1 + (h_1/h_2)^{1/2}]} \quad (28)$$

这意味着上述化学泵要运行于最佳工况,循环工质在两个质量交换过程中的化学势应满足(27)和(28).另一方面,从(27),(28)式可知,存在质量漏的化学泵系统,工质与物质库间的化学势差应尽可能地小.换句话说,在传质化学势差一定时,由于质量漏所带来的化学泵性能的影响不可避免.本文得出了这种影响的定量关系.其结论可为化学泵的性能改善提供些理论依据.

6) 当 $h_L = 0$, (27), (28), (14), (18), (19) 式分别简化为

$$\mu_1 = \mu_H + \mu_H(x^{-1} - x_r^{-1})/[1 + (h_1/h_2)^{1/2}] \quad (29)$$

$$\mu_2 = \mu_L - \mu_H(x^{-1} - x_r^{-1})/[1 + (h_1/h_2)^{1/2}] \quad (30)$$

$$\Sigma = h_1 h_2 \mu_H^2 (x^{-1} - x_r^{-1}) / (\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2})^2 \quad (31)$$

$$\dot{W} = h_1 h_2 \mu_H^2 [x^{-2} - (x x_r)^{-1}] / (\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2})^2 \quad (32)$$

$$= h_1 h_2 \mu_L^2 [1 - \mu_H(1 - x^{-1}) / \mu_L]^2 / [T(\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2})^2] \quad (33)$$

(29) - (33)式与文献[13,14]的相关关系式完全一致.这是显然的.因为 $h_L = 0$,亦即化学泵不存在质量漏,这时不可逆化学泵即为仅考虑工质与物质库间的传质不可逆性的等温内可逆化学泵.由此可见,本文所建立的不可逆化学泵模型更为普遍,因而其结论对实际化学泵设备更有指导意义.

7) 应该指出的是,化学泵除了工质与两个库间的传质不可逆性及质量漏外,工质内部还存在非化学势所引起的内不可逆性.综合分析多种不可逆性对化学泵性能的影响将是进一步研究的问题.

总之,本文是一类不可逆化学泵设备循环理论的新探索,所建立的循环模型不仅考虑了循环工质与物质库间的质量传递不可逆性,也考虑了化学泵系统中物质间的质量漏,是一个更为普遍和有用的化学泵循环模型.文中探讨了这些不可逆性对化学泵循环性能所带来的根本性影响,确定了系统的主要性能界限.所得结论能为质量交换器、电化学、光化学、固态设备及燃油泵等设备的优化设计等提供些新理论指导.

参考文献:

- [1] Curzon F, Ahlborn B. Efficiency of carnot engine at maximum power output [J]. Am J Phys, 1975;43:22~24.
- [2] Andresen B. Finite - time thermodynamics[M]. Copenhagen: Copenhagen University, 1983.
- [3] Chen J and Yan Z. Unified description of endoreversible cycle [J]. Phys Rev A, 1989, 39:4140~4147.
- [4] Bejan A. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite - site devices and finite - time processes [J]. J Appl Phys 1996, 79: 1191~1218.
- [5] Wu C., Chen L and Chen J. Recent advances in finite - time thermodynamics[M]. New York: Nova Science Publishers, 1999.
- [6] De Vos A. Endoreversible thermodynamics and chemical reactions[J]. J Phys Chem, 1991, 95(11):4534~4540.
- [7] De Vos A. Is a solar cell an endoreversible engine[J]. Solar Cells, 1991, 31(2):181~196.
- [8] De Vos A. Entropy fluxes, endoreversibility and solar energy conversion[J]. J Appl Phys Chem, 1993, 74(6):3631~3637.
- [9] Gorden J M. Maximum work from isothermal chemical engines[J]. J Appl Phys, 1993, 73(1):8~11.
- [10] Gorden J M, Orlov V N. Performance characteristics of endoreversible chemical engines[J]. Appl Phys, 1993, 74(9):5303~5308.
- [11] 林国星,陈金灿. 质量传递不可逆性对化学转换器性能的影响[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1997, 33: 216~218.
- [12] Chen L, Sun F, Wu C. Performance of chemical engines with a mass leak[J]. J Phys D: Appl Phys, 1998, 31:1595~1600.
- [13] Lin G, Chen J. Optimal analysis on the cyclic performance of a class of chemical pumps [J]. Applied Energy 2001; 70: 35~47.
- [14] 林国星, 陈金灿. 一类化学泵的最佳性能系数与泵能率间的关系[J]. 科技通报, 2001, 17(4): 1~5.